

DERWENT-ACC-NO: 1999-065053  
DERWENT-WEEK: 199906  
COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD  
TITLE: Surface treatment of hard inorganic material on nose cap  
for space shutters - involves irradiating laser beam on  
surface layer and subjecting to roughening process  
PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI JUKOGYO KK[MITO] , UCHU KAIHATSU JIGYODAN[UCHUN]  
PRIORITY-DATA: 1997JP-0134546 (May 9, 1997)  
PATENT-FAMILY:  
PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE PAGES MAIN-IPC  
JP 10310859 A November 24, 1998 N/A 006 C23C  
004/02  
APPLICATION-DATA:  
PUB-NO APPL-DESCRIPTOR APPL-NO APPL-DATE  
JP 10310859A N/A 1997JP-0134546 May 9, 1997  
INT-CL (IPC): C23C004/02, C23C004/10  
ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10310859A  
BASIC-ABSTRACT:  
The method involves irradiating laser light on the surface layer of hard  
inorganic material and subjecting to roughening process prior to coating  
formation process.  
  
USE - For inorganic material formed on nose cap for space shutters or combustor  
of engine.  
  
ADVANTAGE - Attains uniform and efficient roughening. Improves coating layer  
uniformity. Eliminates degradation of coating layer characteristics.  
  
CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/5  
  
TITLE-TERMS: SURFACE TREAT HARD INORGANIC MATERIAL NOSE CAP SPACE SHUTTER  
IRRADIATE LASER BEAM SURFACE LAYER SUBJECT ROUGH PROCESS  
  
DERWENT-CLASS: M13  
  
CPI-CODES: M13-C; M13-E04;  
  
SECONDARY-ACC-NO:  
CPI Secondary Accession Numbers: C1999-019834

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-310859

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 2 3 C 4/02

4/10

識別記号

F I

C 2 3 C 4/02

4/10

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-134546

(22) 出願日

平成9年(1997)5月9日

(71) 出願人 000119933

宇由開発事業団

東京都港区浜松町2丁目4番1号

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 三保 和之

東京都港区浜松町二丁目4番1号 宇由開  
発事業団内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

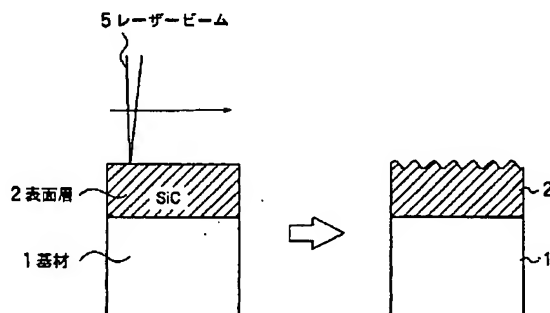
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質無機材料の表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 被コーティング材料の本来の特性を劣化させることなく、効率的に均一な表面粗面化を達成でき、良好な品質のコーティング被膜を形成することのできる硬質無機材料の表面処理方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも表面層が硬質無機材料で形成された材料の表面にコーティング被膜を形成させる際の前処理方法であって、表面層の硬質無機材料の表面にレーザービームを用いて粗面化処理を施すことを特徴とする硬質無機材料の表面処理方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも表面層が硬質無機材料で形成された材料の表面にコーティング被膜を形成させる際の前処理方法であって、表面層の硬質無機材料の表面にレーザービームを用いて粗面化処理を施すことを特徴とする硬質無機材料の表面処理方法。

【請求項2】 表面層の硬質無機材料が共有結合性の高い結晶構造の材料で構成されており、コーティング被膜が溶射法によるコーティング被膜であることを特徴とする請求項1に記載の硬質無機材料の表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は宇宙往還機、エンジン等の耐熱あるいは耐酸化性が要求される構造体の構成材料として使用されるコーティング被膜を形成させた硬質無機材料を製作する際の、コーティング被膜形成のための前処理である硬質無機材料の表面処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】宇宙往還機用ノーズキャップあるいはエンジン用燃焼器などの材料として炭素繊維強化炭素材(C/C複合材)などの基材の表面に化学蒸着法(CVD)によるSiC等の硬質無機材料の表面層を形成させた材料が使用されているが、さらに耐酸化性を向上させる目的で溶射法等によって酸化物系の無機材料等のコーティング被膜を形成させた材料も知られている。前記のような硬質無機材料の表面層の上にコーティング被膜を形成させる場合、被コーティング材料とコーティング被膜との機械的結合性を高めるため、予め被コーティング材料の表面に粗面化処理を施しておく方法が行われている。従来、この被コーティング材料表面の粗面化処理方法としては以下に示す2つの方法が行われている。

①図2に示すようにC/C複合材などの基材1の表面に形成されたSiCなどの表面層2の表面に溶融塩3を用いて化学的エッチング処理を施す方法。

②図3に示すようにC/C複合材などの基材1の表面に形成されたSiCなどの表面層2の表面に金属又は無機材料のグリッド4を用いてブラスト処理を施す方法。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの従来のコーティング前処理方法(エッチング処理、ブラスト処理)は被コーティング材料の機械的あるいは化学的に劣る欠陥領域を優先的に浸食、破壊していく処理であるため、被コーティング材料の表面の粗面化が不均一となったり、被コーティング材料の特性劣化を招く危険があり、これら欠点を克服する効率のかつ確実な前処理方法の確立が必要となっている。本発明は従来の粗面化前処理方法のもつ問題点を解消し、被コーティング材料(特に耐熱、耐酸化特性がシビアに要求される硬質無機材料)の本来の特性を劣化させることなく、効率的に均一な表面粗面

化を達成でき、良好な品質のコーティング被膜を形成することのできる硬質無機材料の表面処理方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は少なくとも表面層が硬質無機材料で形成された材料の表面にコーティング被膜を形成させる際の前処理方法であって、表面層の硬質無機材料の表面にレーザービームを用いて粗面化処理を施すことを特徴とする硬質無機材料の表面処理方法である。

【0005】本発明の表面処理方法は、表面層の硬質無機材料が化学蒸着法(CVD)によるSiCなどの共有結合性の高い結晶構造の材料で構成されており、コーティング被膜が溶射法による耐酸化特性に優れた酸化物系無機材料(例えば $Y_2O_3-SiO_2$ 複合酸化物)等のコーティング被膜を形成させる場合に特に好適である。

【0006】本発明の方法を適用する少なくとも表面層が硬質無機材料で形成された材料の例としては実質的にSiC、TiC、TiN又はHfCなどの硬質無機材料のみからなる材料又はC/C複合材又は黒鉛などの基材に、SiC、TiC、TiN又はHfCなどの硬質無機材料からなる表面層を形成させたものが挙げられる。特にC/C複合材の表面にCVD-SiC層を形成させた材料が宇宙往還機用ノーズキャップ又はエンジン用燃焼器などの材料として注目されているが、SiCの結晶構造は共有結合性が高く、他の材料系と化学結合性を持たせることは困難で、コーティングを行うためには表面を粗面化し、機械的な結合性を持たせることが必要である。

【0007】前記硬質無機材料からなる表面層上に形成させるコーティング被膜の材料としては耐酸化性、耐熱性を付与するためにIr等の高融点金属又は $Y_2O_3-SiO_2$ 複合酸化物等の酸化物系無機材料などが使用される。また、被膜の形成方法としては溶射法のほか化学的蒸着法(CVD)、物理的蒸着法(PVD)などの方法が適用できる。これらの被膜の厚みは基材の形状やコーティング材料の材質等によって異なるが30~150 $\mu m$ の範囲が好ましい。30 $\mu m$ 未満では被膜形成の効果が不十分であり、150 $\mu m$ を超えると被膜の割れ、剥離等が生じるおそれがある。

【0008】本発明の表面処理方法は前記硬質無機材料からなる表面層上にコーティング被膜を形成するに先立ち、被コーティング材料(硬質無機材料)とコーティング被膜との機械的結合性を高めるための粗面化処理方法であり、表面層の硬質無機材料の表面にレーザービームを用いて粗面化処理を施すことを特徴とする。すなわち、目的とする粗面化の程度に応じてレーザービームのスポット径、焦点距離、パルス周波数等を適当に調整し、被コーティング材料の表面に照射して穴開け加工又は溝掘り加工を行うことにより、被コーティング材料の特性劣化

のない、効率的かつ均一な粗面化が可能となる。適用するレーザービームとしてはCO<sub>2</sub>（炭酸ガス）、YAG（Yttrium Aluminum Garnet）、Excimer（エキシマ）等が挙げられるが、要求される粗面化パターンや加工時間等に応じて適当なレーザーを選定する必要がある。

【0009】CVD-SiC等の硬質無機材料に対して加工用レーザーで高出力の得られるCO<sub>2</sub>、YAG、エキシマレーザー等を用い表面改質（ミクロンオーダーから数十ミクロンのオーダーの深さの穴開け又は溝掘りにより粗面化）することにより、被コーティング材料の特性劣化のない効率的かつ均一な粗面化が可能となり、コーティング層との機械的結合性の向上を図ることができる。

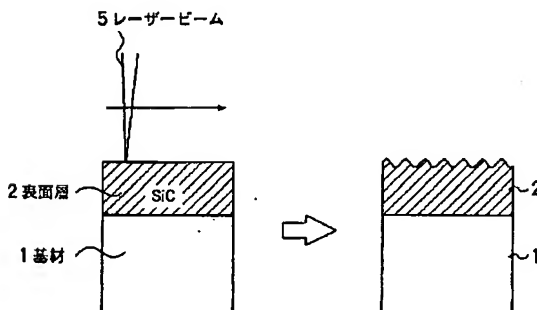
【0010】

【実施例】以下実施例により本発明の方法をさらに具体的に説明する。本発明の1実施例について図1、4、5を参照しながら説明する。図1は本発明に係るレーザービームによる表面処理方法の概念図である。本発明の表面処理を施す材料として図1に示すようにC/C複合材又は黒鉛からなる基材1の表面に厚さ100μmのCVD

によるSiCの表面層2を形成させたものを使用した。この材料について次の3種類の方法により表面の粗面化処理を行った。図1中の矢印はレーザービームの移動方向を示す。

(a) エキシマレーザーを使用し、深さ20μm、幅100μmの溝を500μmの間隔で格子状に形成させる溝掘り加工を行った。  
(b) YAGレーザーを使用し、レーザービーム5のスポット径、焦点距離、パルス周波数を適当に制御し孔径：100～150μm、深さ：30～60μmの穴が100μmの間隔で形成される程度に調整し、加工速度：3600mm/minでレーザー銃を移動させながら連続スポット穴開け加工を行うことにより粗面化処理を行った。  
(c) CO<sub>2</sub> レーザを使用し、穴の間隔が250μmと

【図1】



なるように調整したほかは(b)と同様にして穴開け加工を行った。

【0011】図4は前記(a)、(b)又は(c)の各条件により表面処理を行った試料の表面状態を示す顕微鏡写真である。図5は図4のYAGレーザーにより表面処理を行った試料の表面に、溶射法により厚さ約100μmのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 複合酸化物のコーティング被膜を形成させた試料について、断面の組織状態を示す顕微鏡写真である。

【0012】図4及び図5から、本発明の方法により硬質無機材料の表面に均一な穴開け又は溝掘り加工を行うことができ、本発明の方法はコーティングの前処理としての粗面化に有効であることがわかる。

【0013】

【発明の効果】本発明の方法によれば、少なくとも表面層が硬質無機材料からなる被コーティング材料に対し、粗面化の程度に応じてレーザービームのスポット径、焦点距離、パルス周波数等の条件を適当に調整し、穴開け又は溝掘り加工を行うことにより、被コーティング材料の特性劣化のない、効率的かつ均一な粗面化が可能となり、コーティング層との機械的結合性の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るレーザービームによる表面処理方法の概念図。

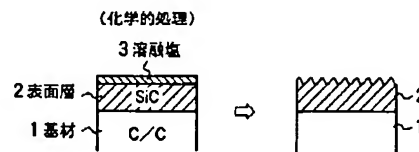
【図2】従来の表面処理方法である化学的エッチング処理の概念図。

【図3】従来の表面処理方法であるグリッドを用いたブラスト処理の概念図。

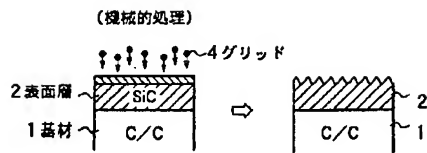
【図4】本発明の実施例に係る表面処理を行ったSiCの表面状態を示す顕微鏡写真。

【図5】本発明の実施例に係る表面処理を行ったSiCの面上に形成させたコーティング層の断面の組織状態を示す顕微鏡写真。

【図2】



【図3】



【図5】

図面代用写真

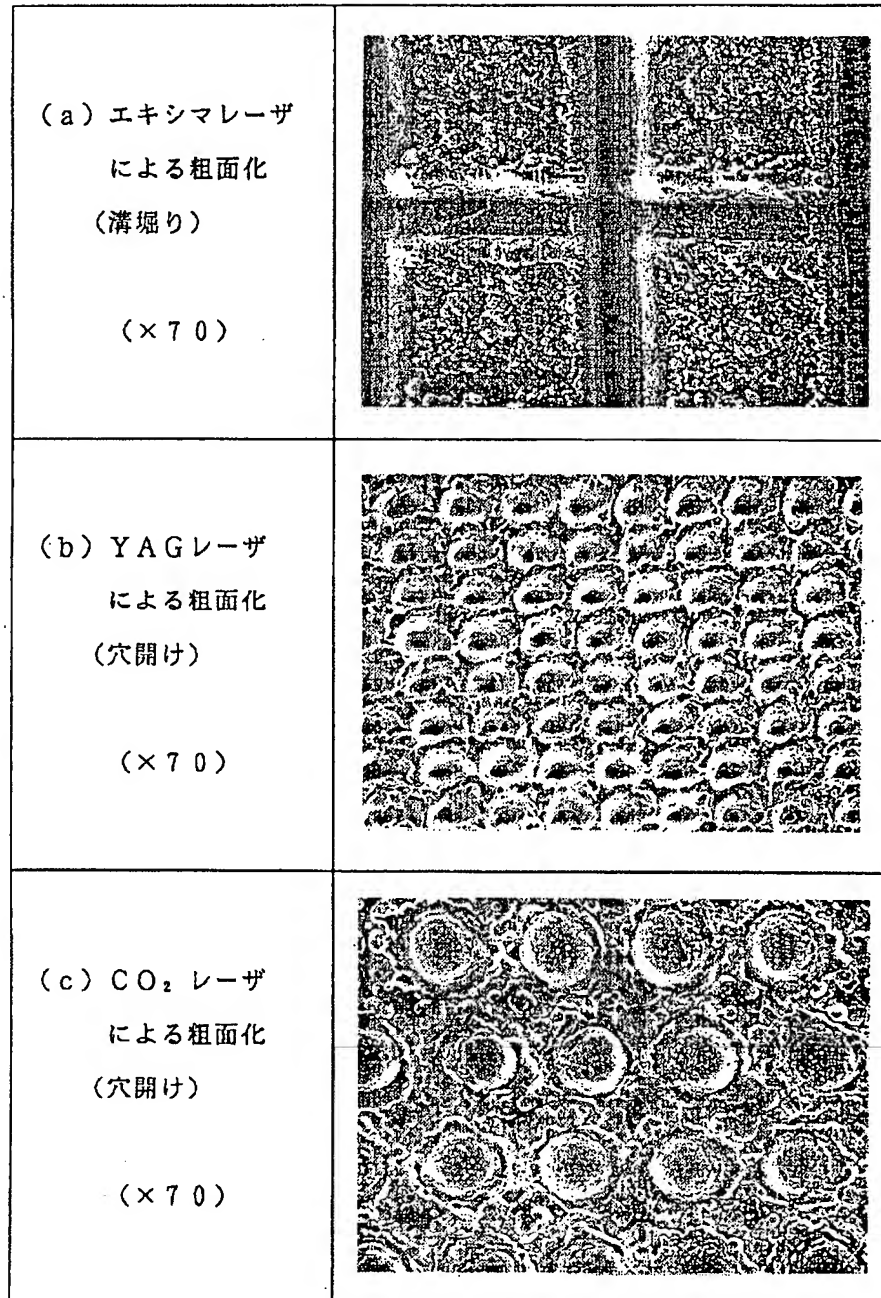
図4の(b)の粗面  
化後、溶射被膜を形  
成させた試料の断面  
組織状態を示す電子  
顕微鏡写真

(×140)



【図4】

## 図面代用写真



## フロントページの続き

(72)発明者 都築 圭紀  
愛知県名古屋市港区大江町10番地 三菱重  
工業株式会社名古屋航空宇宙システム製作  
所内  
(72)発明者 藤原 力  
愛知県名古屋市港区大江町10番地 三菱重  
工業株式会社名古屋航空宇宙システム製作  
所内  
(72)発明者 関川 貴洋  
愛知県名古屋市港区大江町10番地 三菱重  
工業株式会社名古屋航空宇宙システム製作  
所内

(72)発明者 納富 啓  
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三  
菱重工業株式会社長崎研究所内  
(72)発明者 武田 恭之  
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三  
菱重工業株式会社長崎研究所内  
(72)発明者 森本 立男  
神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1  
三菱重工業株式会社基盤技術研究所内  
(72)発明者 小椋 謙  
神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1  
三菱重工業株式会社基盤技術研究所内  
(72)発明者 近藤 雅之  
神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1  
三菱重工業株式会社基盤技術研究所内